

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-176282

(43)Date of publication of application : 27.06.2000

(51)Int.Cl.

B01J 23/10

B01D 53/94

B01J 35/10

F01N 3/10

(21)Application number : 10-358044

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 16.12.1998

(72)Inventor : SUDA AKIHIKO
SHINJO HIROBUMI
KAMITORI TOSHIO

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF LEAN EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress sulfur poisoning of a ceria-zirconia solid soln. in a lean exhaust gas and to improve the durability of the catalyst.

SOLUTION: This catalyst consists of an oxide solid soln., a refractory porous body and catalytic noble metals deposited on these. The oxide solid soln. contains a ceria-zirconia solid soln. having $\geq 50\%$ solubility of zirconia in ceria and having ≤ 10 nm average grain size, and the molar ratio of zirconium in the ceria-zirconia solid soln. ranges $0.55 \leq \text{Zr}/(\text{Ce}+\text{Zr}) \leq 0.90$. Moreover, the oxide solid soln. contains oxides of rare earth elements M excluding cerium by the molar ratio to the ceria-zirconia solid soln. ranging $0.03 \leq \text{M}/(\text{Ce}+\text{Zr}+\text{M}) \leq 0.1$. Since the amt. of cerium which easily produces sulfates is relatively small and the solid soln. phase is thermodynamically stable to hardly produce sulfates, the obtd. catalyst prevents sulfur poisoning.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開 2000-176282

(P 2000-176282A)

(43)公開日 平成12年6月27日(2000.6.27)

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
B 0 1 J 23/10		B 0 1 J 23/10	A 3G091
B 0 1 D 53/94		35/10 3 0 1 F	4D048
B 0 1 J 35/10	3 0 1	F 0 1 N 3/10	A 4G069
F 0 1 N 3/10		B 0 1 D 53/36 1 0 4 B	

審査請求 未請求 請求項の数3

O L

(全9頁)

(21)出願番号 特願平10-358044

(22)出願日 平成10年12月16日(1998.12.16)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 須田 明彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 新庄 博文

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リーン排ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【課題】 リーン排ガス中におけるセリア・ジルコニア固
溶体の硫黄被毒を抑制し、耐久性を向上させる。

【解決手段】 セリアに対するジルコニアの固溶度が50
%以上で結晶子の平均径が10nm以下のセリア・ジル
コニア固溶体を含み、かつセリア・ジルコニア固溶体中
のジルコニウムの比率がモル比で $0.55 \leq Zr / (Ce + Zr) \leq 0.90$ の範囲にあり、さらにセリウム以
外の希土類元素Mの酸化物をセリア・ジルコニア固溶体
にモル比で $0.03 \leq M / (Ce + Zr + M) \leq 0.15$ の組成範囲で含む酸化物固溶体と、耐火性の多孔質体
と、これらに担持された触媒貴金属と、よりなる構成と
した。硫酸塩を作りやすいセリウムの量が相対的に少な
く、かつ固溶体相が熱力学的に安定となって硫酸塩を作
りにくくなるため、硫黄被毒が防止される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化セリウムに酸化ジルコニウムが固溶したセリア・ジルコニア固溶体を含み、該セリア・ジルコニア固溶体中の酸化セリウムに対する酸化ジルコニウムの固溶度が50%以上で結晶子の平均径が10nm以下であり、かつ該セリア・ジルコニア固溶体中のジルコニウムの比率がモル比で $0.55 \leq Zr / (Ce + Zr) \leq 0.90$ の範囲にあり、さらにセリウム以外の希土類元素Mの酸化物を該セリア・ジルコニア固溶体にモル比で $0.03 \leq M / (Ce + Zr + M) \leq 0.15$ の組成範囲で含む酸化物固溶体と、耐火性の多孔質体と、該酸化物固溶体及び該多孔質体の少なくとも一方に担持された触媒貴金属と、よりなることを特徴とするリーン排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記セリウム以外の希土類元素Mはイットリウム、プラセオジウム及びランタンから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載のリーン排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記酸化物固溶体の比表面積は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載のリーン排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディーゼルエンジンなどからの排ガスなど、被酸化性成分を酸化するのに必要な量よりも過剰の酸素を含むリーン排ガス中の有害物質を効率よく除去できるリーン排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガソリンエンジンについては、排ガスの厳しい規制とそれに対処できる技術の進歩により、排ガス中の有害物質は確実に減少している。しかしディーゼルエンジンについては、有害成分が主としてパティキュレートとして排出されるという特異な事情から、規制も技術の開発もガソリンエンジンに比べて遅れており、有害物質を確実に浄化できる排ガス浄化触媒の開発が望まれている。

【0003】 現在までに開発されているディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒としては、大きく分けてトラップ触媒と、オープン型SOF (Soluble Organic Fraction) 分解触媒とが知られている。このうちトラップ触媒は、ディーゼルパティキュレートを捕捉してその排出を規制するものであり、特にドライスツットの比率の高い排ガスに有効である。しかしながらトラップ触媒では、捕捉されたディーゼルパティキュレートを焼却するための再生処理装置が必要となり、再生時の触媒構造体の割れ、アッシュによる閉塞あるいはシステムが複雑になるなど、実用上多くの課題を残している。

【0004】 一方オープン型SOF分解触媒は、例えば

特開平3-38255号公報に示されるように、ガソリンエンジンと同様に活性アルミナなどの担持層に白金族金属などの触媒貴金属を担持した触媒が利用され、CO (一酸化炭素) やHC (炭化水素) とともにSOFを酸化分解して浄化している。このオープン型SOF分解触媒は、ドライスツットの除去率が低いという欠点があるが、ドライスツットの量はディーゼルエンジンや燃料自体の改良によって低減することが可能であり、かつ再生処理装置が不要という大きなメリットがあるため、今後の一段の技術の向上が期待されている。

【0005】 ところがオープン型SOF分解触媒は、高温下ではSOFを効率良く分解可能であるが、低温条件では触媒貴金属の触媒作用が低いためにSOFの浄化性能が低いという欠点がある。また未燃のSOFによって触媒貴金属が覆われるために、触媒貴金属の活性が低下するというSOF被毒が生じることも多い。そのためエンジン始動時やアイドリング運転時などには、排ガスの温度が低く、未分解のSOFが排出されるという不具合があった。また排出されないまでも煤となってハニカム通路内に堆積する現象が起こる。そして堆積した煤により触媒に目詰まりが生じ、触媒性能が低下するという不具合があった。

【0006】 そこで従来より、助触媒として酸化セリウムを併用することが行われている。酸化セリウムは酸素ストアレージ能を有し、酸化セリウムから放出される酸素は低温活性が高い。したがってエンジン始動時やアイドリング運転時などにおいても、酸化セリウムが触媒貴金属に活性な酸素を与えるため、触媒貴金属を失活させているSOFが燃焼しやすくなり触媒活性が復活する。

【0007】 なお、排ガス浄化用触媒は高温で使用されるので、高温における浄化活性が高いことが必要である。そのため酸化セリウムには、高温での使用時に比表面積の低下が生じないこと、つまり耐熱性に優れていることが要求されている。そこで従来より、酸化セリウムに酸化ジルコニウムやセリウムを除く希土類元素の酸化物を固溶させて安定化することが行われている。

【0008】 例えば特開平4-55315号公報には、セリウムの水溶性塩とジルコニウムの水溶性塩の混合水溶液から酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを共沈させ、それを熱処理する酸化セリウム微粉体の製造方法が開示されている。この製造方法によれば、共沈物を熱処理することによりセリウムとジルコニウムは複合酸化物となり、互いに固溶したセリア・ジルコニア固溶体が生産する。

【0009】 また特開平4-284847号公報には、含浸法又は共沈法により、酸化ジルコニウム又は希土類元素の酸化物と酸化セリウムとが固溶した粉末を製造することが示されている。このように酸化セリウムに酸化ジルコニウムを固溶させることにより、セリア・ジルコニア固溶体における高熱による比表面積の低下が抑制さ

れ、酸化セリウムの酸素ストアレージ能の低下を防止することができる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところが本発明者らの研究によれば、セリア・ジルコニア固溶体では比表面積の低下が抑制されているにもかかわらず、耐久試験後にはその酸素ストアレージ能が約1/10にまで低下することが明らかとなった。この原因は、排ガス中に含まれる硫黄化合物とセリア・ジルコニア固溶体とが反応し、硫酸塩となることによって酸素ストアレージ能が失活するという硫黄被毒が生じるためである。特にリーン雰囲気

の排ガスでは、硫酸塩の還元が困難であり酸素ストアレージ能の復活は困難である。

【0011】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、リーン排ガス中におけるセリア・ジルコニア固溶体の硫黄被毒を抑制し、耐久性に優れた排ガス浄化用触媒とすることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求

項1記載のリーン排ガス浄化用触媒の特徴は、酸化セリウムに酸化ジルコニウムが固溶したセリア・ジルコニア固溶体を含み、セリア・ジルコニア固溶体中の酸化セリ* 固溶度(%) =

$$100 \times (\text{酸化セリウムの総量に固溶した酸化ジルコニウムの量}) / \text{酸化}$$

$$\text{ジルコニウムの総量} \quad \dots (1)$$

ここで、セリア・ジルコニア固溶体(固溶度100%)のジルコニア濃度x(mol%)と格子定数a(オングストローム)の間には式(2)の関係がある。

【0015】

$$x = (5.423 - a) / 0.003 \quad \dots (2)$$

これは次のように導出された。すなわち、各酸化セリウム、酸化ジルコニウムの配合比において界面活性剤の量を増加させながら後述の実施例1と同様の調製を行い格子定数を測定すると、その格子定数の値はある一定の値に漸近する。酸化セリウム/酸化ジルコニウム=5/5の組成の例を図3に示す。これを各組成で行い、界面活性剤の多い領域で得られる格子定数を、酸化ジルコニウ*

$$S = 100 \times (x/C) \times [(100 - C) / (100 - x)] \quad \dots (3)$$

ここでxは式(2)によって求められる。試料中の酸化ジルコニウム含有率Cは、セリウムとジルコニウムの配合比から求められる。請求項1に記載の本発明の排ガス浄化用触媒では、セリア・ジルコニア固溶体中の酸化セリウムに対する酸化ジルコニウムの固溶度が50%以上である。固溶度が50%以上であれば、酸素吸蔵容量(OSC)は250~800μmolO₂/g以上となり、酸素ストアレージ能にきわめて優れる。

【0018】また本発明にいう酸化物固溶体では、セリア・ジルコニア固溶体の結晶子の平均径が10nm以下である。この結晶子の大きさは、X線回折ピークの半値幅より、次式のシェラーの式を用いて算出される。

*ウムに対する酸化ジルコニウムの固溶度が50%以上で結晶子の平均径が10nm以下であり、かつセリア・ジルコニア固溶体中のジルコニウムの比率がモル比で0.55 ≤ Zr / (Ce + Zr) ≤ 0.90の範囲にあり、さらにセリウム以外の希土類元素Mの酸化物をセリア・ジルコニア固溶体にモル比で0.03 ≤ M / (Ce + Zr + M) ≤ 0.15の組成範囲で含む酸化物固溶体と、耐火性の多孔質体と、酸化物固溶体及び多孔質体の少なくとも一方に担持された触媒貴金属とよりなることにある。

【0013】また請求項2に記載のリーン排ガス浄化用触媒の特徴は、請求項1に記載のリーン排ガス浄化用触媒において、セリウム以外の希土類元素Mはイットリウム、プラセオジウム及びランタンから選ばれる少なくとも一種であることにある。さらに請求項3に記載のリーン排ガス浄化用触媒の特徴は、請求項1に記載のリーン排ガス浄化用触媒において、酸化物固溶体の比表面積は1m²/g以上であることにある。

【0014】

【発明の実施の形態】セリア・ジルコニア固溶体中の酸化セリウムに対する酸化ジルコニウムの固溶度とは、次式(1)によって定義される値をいう。

※m濃度に対してプロットすると図4となる。この値を最小二乗法によって整理したものが式(2)である。

【0016】図4中で酸化ジルコニウム濃度0%及び100%の時のプロットは、JCPDSカードに示されている値である。図4の各プロットはベガード(Vegard)の法則に従っており、式(2)は固溶度100%の際の酸化ジルコニウム濃度と格子定数の関係を示していることが判断できる。式(1)と式(2)を基に、セリア・ジルコニア固溶体の固溶度S(%)は式(3)によって示される。

【0017】

$$D = k \lambda / (\beta \cos \theta)$$

ここでk:定数0.9、λ:X線波長(Å)、β:試料の回折線幅—標準試料の回折線幅(ラジアン)、θ:回折角(度)である。

【0019】結晶子の平均径が10nm以下であれば、結晶子が緻密な充填になっておらず、結晶子間に細孔をもった固溶体となっている。平均径が10nmを超えると、細孔容積及び比表面積が低下し耐熱性も低下するようになる。なお本発明にいう酸化物固溶体の比表面積は1m²/g以上、さらには20m²/g以上、より好ましくは50m²/g以上であることが望ましい。

【0020】本発明にいうセリア・ジルコニア固溶体で

は、酸化第2セリウムの螢石構造を保ったままセリウムの位置の一部をジルコニウムが置換して固溶体となり、ジルコニアが十分固溶している。その固溶体中では、ジルコニウムイオンはセリウムイオンよりも15%程度小さい。したがって、その固溶体が多くの酸素を排出し、それに伴ってセリウムイオンが4価から3価に変化して15%程度体積膨張を起こしても、ジルコニウムイオンの存在が結晶格子の歪みを緩和できるために、酸素の脱離が容易となると考えられる。また正方晶や単斜晶などに比べて立方晶は酸素イオンの移動が容易であるため、より高いOSCを示す。

【0021】また結晶子の平均径が10nm以下と小さければ、結晶子間の粒界が大きくなり、粒界を移動する酸素イオンが移動しやすくなるため、酸素の吸蔵・放出速度が十分大きくなり、酸素ストアレイジ能が一層向上する。そして酸素の吸蔵・放出は表面で行われるから、比表面積が20m²/g以上と大きければ、酸素の吸蔵・放出速度が十分大きくなり、高いOSCと相まって優れた酸素ストアレイジ能を示す。比表面積が50m²/gであればさらに好ましい。

【0022】セリア・ジルコニア固溶体中のセリウムとジルコニウムは、モル比で0.55 ≤ Zr / (Ce + Zr) ≤ 0.90の範囲にある。ジルコニウムの含有率が55モル%以下になると、固溶体の結晶中でジルコニウムの骨格を形成する作用が弱まり、酸素の脱離により螢石構造の立方晶を維持することが困難となるため、酸素が脱離できなくなりOSCが低下する。そして硫酸塩を作りやすいセリウムの量が相対的に多くなるため、あるいは固溶体相が熱力学的に不安定となって硫酸塩を作りやすくなるため、硫黄被毒が生じやすくなり耐久後のOSCが低下する。

【0023】また酸素の吸蔵・放出能はセリウムの3価と4価の価数変化によるため、ジルコニウムの含有率が90モル%以上になると、セリウムの絶対量が不足することによりOSCが低下する。すなわち本発明の排ガス浄化用触媒では、酸化物固溶体中に含まれるセリア・ジルコニア固溶体において、モル比で0.55 ≤ Zr / (Ce + Zr) ≤ 0.90としたことにより、硫酸塩を作りにくいジルコニウムの方が硫酸塩を作りやすいセリウムより相対的に多くなり、かつジルコニウムが多い方が固溶体相が熱力学的に安定となって硫酸塩を作りやすくなるため、硫黄被毒が防止され耐久性が向上する。

【0024】本発明にいう酸化物固溶体は、セリア・ジルコニア固溶体粒子に対して、さらにセリウム以外の希土類元素Mの酸化物をモル比で0.03 ≤ M / (Ce + Zr + M) ≤ 0.15の組成範囲で含んでいる。希土類元素Mの酸化物粒子がセリア・ジルコニア固溶体粒子に混合された構成としてもよいし、後述するように、少なくとも一部がセリア・ジルコニア固溶体に固溶した構成とすることも好ましい。また特性に悪影響を与えない範

囲で、他の金属の酸化物を混合あるいは固溶してもよい。

【0025】ところでセリア・ジルコニア固溶体は、熱力学的な安定相ではないため、酸化雰囲気での使用において固溶度が低下する場合がある。そこで本発明では、セリア・ジルコニア固溶体にセリウム以外の希土類元素Mの酸化物をセリア・ジルコニア固溶体にモル比で0.03 ≤ M / (Ce + Zr + M) ≤ 0.15の組成範囲で含んでいる。これによりセリア・ジルコニア固溶体を一層安定化させることができる。そして、希土類元素Mの酸化物を固溶又は共存させたセリア・ジルコニア固溶体からなる酸化物固溶体の結晶子の平均径は10nm以下が望ましく、比表面積が20m²/g以上であることが望ましい。50m²/gであればさらに望ましい。

【0026】セリア・ジルコニア固溶体に対するセリウム以外の希土類元素Mの酸化物の共存は、900℃以上の酸化雰囲気においてセリア・ジルコニア固溶体相の安定度を高める効果をもつ。つまりセリア・ジルコニア固溶体の酸化ジルコニウムの固溶度が50%以上で、セリウムが理想的に働く環境下において、希土類元素Mの酸化物粒子がセリア・ジルコニア固溶体粒子と混合されている場合は、希土類元素Mの酸化物粒子はセリア・ジルコニア固溶体粒子の間に位置し、焼結の進行を妨げるようになる。このためセリア・ジルコニア固溶体粒子の凝集が抑制され、比表面積の低下が防止される。

【0027】またセリア・ジルコニア固溶体の酸化ジルコニウムの固溶度が50%以上で、セリウムが理想的に働く環境下において、希土類元素Mの酸化物の少なくとも一部がセリア・ジルコニア固溶体に固溶している場合には、希土類元素Mの酸化物はセリア・ジルコニア固溶体の熱力学的安定性を高めるように作用する。セリア・ジルコニア固溶体のOSCを高めるという意味でも、セリウム以外の希土類元素Mの酸化物の共存は効果的である。高温の酸化雰囲気において長時間使用する場合においては、セリア・ジルコニア固溶体では固溶体相が徐々に2相に分離し、OSCが低下する傾向がある。そのような条件下で使用する場合、セリウム以外の希土類元素Mの酸化物が共存すれば、固溶体相が相対的に安定となるため、使用後のOSCの低下がほとんど生じない。また、実際の触媒反応においては、酸素の吸放出の容量だけでなく吸放出速度も重要である。価数が3価の希土類元素Mの酸化物がセリア・ジルコニア固溶体に固溶することによって固溶体中に定期的に酸素欠陥が導入されると、これが酸素の拡散を起しやすくなるため、過渡的な触媒反応において実質的にOSCを高めることができる。

【0028】なお、セリア・ジルコニア固溶体に対するセリウム以外の希土類元素Mの共存量が多すぎる場合には、酸素の固体内拡散の促進に適当な酸素欠陥の導入量を超えてしまうこと、及びセリア・ジルコニア固溶体の

含有率が相対的に小さくなってしまふこと、の2つの理由によって、かえってOSCを小さくしてしまふことになる。つまり、セリウム以外の希土類元素Mの酸化物の量がモル比で $0.03 \leq M / (Ce + Zr + M) \leq 0.15$ の範囲より多くなると、上記2つの理由によってOSCがかえって小さくなる。また、成分が増えコスト的に不利となる。

【0029】またセリア・ジルコニア固溶体とセリウム以外の希土類元素Mの酸化物とからなる酸化物固溶体の結晶子の平均径が10nmより大きかったり、又は比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であると、酸素の吸放出速度が小さくなるため、急激に酸素分圧が変化する雰囲気を用いた場合、実質的なOSCが小さくなる場合がある。なおセリウム以外の希土類元素Mとしては、イットリウム、プラセオジム、ネオジム、ランタンなどが例示されるが、これに限定されるものではない。

【0030】セリア・ジルコニア固溶体粒子を製造するには、例えば、3価のセリウムを含む化合物及びジルコニウムを含む化合物が溶解した水溶液に、過酸化水素と界面活性剤及びアルカリ性物質を添加することによりアルカリ溶液中に沈殿物を形成する第1工程と、沈殿物を含むアルカリ溶液を蒸発乾固させ乾燥物を得る第2工程と、乾燥物を加熱することで、酸化セリウムに酸化ジルコニウムが固溶したセリア・ジルコニア固溶体を含み、セリア・ジルコニア固溶体中の酸化セリウムに対する酸化ジルコニウムの固溶度が50%以上かつ結晶子の平均径が10nm以下であり、さらにセリア・ジルコニア固溶体中のジルコニウムの比率がモル比で $0.55 \leq Zr / (Ce + Zr) \leq 0.90$ の範囲にあるセリア・ジルコニア固溶体を得る第3工程と、よりなる製造方法を採用することができる。

【0031】上記した製造方法では、先ず第1工程において、3価のセリウムを含む化合物及びジルコニウムを含む化合物が溶解した水溶液に、過酸化水素と界面活性剤及びアルカリ性物質を添加することにより沈殿物を得る。この第1工程では、先ず3価のセリウムが過酸化水素と錯体を作り酸化されて4価のセリウムとなるため、酸化セリウムが酸化ジルコニウムと容易に固溶されやすくなる。

【0032】過酸化水素の添加量は、セリウムイオンの $1/4$ 以上であることが望ましい。過酸化水素の添加量がセリウムイオンの $1/4$ 未満であると、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの固溶が不十分となる。過酸化水素の過剰の添加は特に悪影響を及ぼさないが、経済的な面で不利となるのみでメリットはなく、セリウムイオンの $1/2 \sim 2$ 倍の範囲にあることがより望ましい。

【0033】なお、過酸化水素の添加時期は特に制限されず、アルカリ性物質及び界面活性剤の添加前でもよいし、これらと同時あるいはそれより後に添加することもできる。過酸化水素は後処理が不要となるので特に望ま

しい酸化剤である。そしてアルカリ性物質の添加により、系がアルカリ性となり、セリウム及びジルコニウムが不溶性の水酸化物あるいは酸化物となって沈殿する。

【0034】ここで界面活性剤の作用は明らかではないが、以下のように推察される。つまり、アルカリ性物質で中和したばかりの状態では、セリウム及びジルコニウムは数nm以下の粒径の非常に微細な水酸化物又は酸化物の状態で沈殿する。そして界面活性剤の添加により界面活性剤のミセルの中に複数種の沈殿粒子が均一に取り込まれ、ミセル中で中和、凝集及び熟成が進行することによって、複数成分が均一に含まれ濃縮された小さな空間の中で固溶体粒子の生成が進行する。さらに、界面活性剤の分散効果により沈殿微粒子の分散性が向上し、偏析が小さくなって接触度合いが高まる。これらにより固溶度が高くなるとともに、結晶子の平均径を小さくすることができる。

【0035】界面活性剤の添加時期は、アルカリ性物質の先に添加してもよいし、アルカリ性物質と同時にでもよく、またアルカリ性物質より後に添加することもできる。しかし界面活性剤の添加時期があまり遅くなると偏析が生じてしまうので、アルカリ物質の添加と同時にしくはそれより前に添加することが望ましい。第2工程では、沈殿物を含むアルカリ溶液を蒸発乾固させ、第3工程でその乾燥物を加熱することにより、セリア・ジルコニア固溶体が生成する。

【0036】なお第3工程における加熱温度は、 $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲とすることが望ましい。 300°C より低いとセリア・ジルコニア固溶体の生成が不十分となり、耐熱性が低下する。また 1000°C より高くなると、比表面積の低下によりOSCが低下する。3価のセリウムを含む化合物としては、硝酸セリウム(III)、塩化セリウム(III)、硫酸セリウム(III)などが例示される。またジルコニウムを含む化合物としては、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウムなどが例示される。

【0037】さらにアルカリ性物質としては、水溶液としてアルカリ性を示すものであれば用いることができる。加熱時に容易に分離できるアンモニアが特に望ましい。しかしアルカリ金属の水酸化物などの他のアルカリ性物質であっても、水洗によって容易に除去することができるので用いることができる。界面活性剤としては、陰イオン系、陽イオン系及び非イオン系のいずれも用いることができるが、その中でも形成するミセルが内部に狭い空間を形成しうる形状、例えば球状ミセルを形成し易い界面活性剤が望ましい。またアルカリによる沈殿形成条件の下で臨界ミセル濃度(cmc)が 0.1 mol/l /リットル以下のもの、より望ましくは、 0.01 mol/l /リットル以下の界面活性剤が望ましい。また界面活性剤が形成するミセルの形状は、球状など内部に狭い空間ができるものが望ましい。

【0038】これらの界面活性剤を例示すると、アルキルベンゼンスルホン酸、及びその塩、 α オレフィンスルホン酸、及びその塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、フェニルエーテル硫酸エステル塩、メチルタウリン酸塩、スルホコハク酸塩、エーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、エーテルスルホン酸塩、飽和脂肪酸、及びその塩、オレイン酸などの不飽和脂肪酸、及びその塩、その他のカルボン酸、スルホン酸、硫酸、リン酸、フェノールの誘導体などの陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンポリプロレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシポリプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、多価アルコール；グリコール；グリセリン；ソルビトール；マンニトール；ペンタエリスリトール；ショ糖；など多価アルコールの脂肪酸部分エステル、多価アルコール；グリコール；グリセリン；ソルビトール；マンニトール；ペンタエリスリトール；ショ糖；など多価アルコールのポリオキシエチレン脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化ヒマシ油、ポリグリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステル、トリアルキルアミノオキサイドなどの非イオン性界面活性剤、第一脂肪アミン塩、第二脂肪アミン塩、第三脂肪アミン塩、テトラアルキルアンモニウム塩；トリアルキルベンジルアンモニウム塩；アルキルピロジニウム塩；2-アルキル-1-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウム塩；N, N-ジアルキルモルホリニウム塩；ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミド塩；などの第四級アンモニウム塩、などの陽イオン性界面活性剤、ペタイン化合物などの両イオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも一種である。

【0039】なお、上記臨界ミセル濃度（cmc）とは、ある界面活性剤がミセルを形成する最低の濃度のことである。界面活性剤の添加量としては、製造するセリア・ジルコニア固溶体100重量部に対して1～50重量部となる範囲が望ましい。1重量部以上とすることにより、より固溶度が向上する。50重量部を超えると、界面活性剤が効果的にミセルを形成しにくくなるおそれがある。

【0040】また、前述した製造方法において、得られたセリア・ジルコニア固溶体に以下に示す後処理を施すことが望ましい。すなわち、還元雰囲気（例えば、一酸化炭素、水素、炭化水素などの気体が含まれる状態）において、800～1300℃で熱処理を行えば、固溶が促進されセリア中にジルコニアの骨格を確実に形成させOSCを高めることができるので、好ましい。このよう

に、還元雰囲気における熱処理の際には、得られた固溶体中の酸素の一部が欠落し、陽イオン（セリウム）の一部が低い価数（3価）に還元された状態となっている。しかし、その後空气中で約300℃以上に加熱されれば容易に元の状態に復帰する。よって、熱処理後の冷却過程で、約600℃以下で空気と接触させ、元の価数に復帰させる処理をあわせて行ってもよい。

【0041】沈殿物の加熱の際に、噴霧乾燥により加熱した場合には、粉末状のもの（乾燥物）として複合酸化物が得られる。また、その他の加熱方法による場合には、得られる複合酸化物は塊状であるため、ハンマミル、ボールミル、振動ミルなどで乾式粉碎することにより粉末が得られる。本発明にいう酸化物固溶体を製造するには、前述した製造方法において、例えば第1工程でセリウム以外の希土類元素Mを含む化合物と、3価のセリウムを含む化合物及びジルコニウムを含む化合物が所定組成比で溶解した水溶液を用いる。すると、アルカリ性物質の添加によりセリウム及びジルコニウムが不溶性の水酸化物あるいは酸化物となって沈殿する際に、セリウム以外の希土類元素Mを含む化合物も同時に不溶性の水酸化物あるいは酸化物となって沈殿する。そして第2工程で沈殿物を含むアルカリ溶液を蒸発乾固させて乾燥物とし、第3工程で乾燥物を加熱することにより、セリウム以外の希土類元素Mの酸化物がセリア・ジルコニア固溶体に固溶した酸化物固溶体が生成する。

【0042】また上記酸化物固溶体の第2の製造方法として、4価のセリウムを含む化合物とジルコニウムを含む化合物と、セリウム以外の希土類元素Mを含む化合物とが溶解した水溶液に界面活性剤及びアルカリ性物質を添加することにより沈殿物を含む第1溶液を形成する第1工程と、第1溶液を蒸発乾固後加熱して酸化物固溶体を得る第2工程と、よりなる製造方法を採用することもできる。

【0043】また上記酸化物固溶体の第3の製造方法として、3価のセリウムを含む化合物とジルコニウムを含む化合物とが溶解した水溶液に過酸化水素と界面活性剤及びアルカリ性物質を添加することにより沈殿物を含む第1溶液を形成させる。この第1工程では、前述の製造方法の第1工程と同様の作用により、セリウム及びジルコニウムの化合物が不溶性となって沈殿する。次に第2工程として、セリウム以外の希土類元素の少なくとも一種の化合物が溶解した水溶液に、アルカリ性物質又はシュウ酸などの不溶性の塩を作る酸性物質を添加することにより、沈殿を含む第2溶液を形成させる。そして第3工程では、上記第1溶液と第2溶液とを混合攪拌し、蒸発乾固後加熱する。これによりセリア・ジルコニア固溶体が生成するとともに、セリウム以外の希土類元素酸化物がセリア・ジルコニア固溶体中に固溶して酸化物固溶体となる。

【0044】なお第1又は第2の製造方法のように、第

1工程においてセリウム以外の希土類元素Mが溶解した溶液を $0.03 \leq M / (Ce + Zr + M) \leq 0.15$ の組成範囲となるように3価のセリウムを含む化合物及びジルコニウムを含む化合物が溶解した水溶液と共存させ、アルカリ添加で共沈させることが最も好ましいが、第3の製造方法のように、アルカリ添加後にゾル状の酸化物又は水酸化物となった希土類元素Mを添加することもできる。さらに、セリア・ジルコニア固溶体に希土類元素Mの化合物の溶液をスプレー法や浸漬法で含浸させ、それを加熱することで製造する方法もある。

【0045】触媒貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Irなどが例示され、耐火性の多孔質体としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、シリカーアルミナ、それらの固溶体、さらにそれらの複合酸化物、モルデナイト、ZSM5などのゼオライト類などが例示される。触媒貴金属は一般にこの多孔質体に担持されるが、上記酸化物固溶体に担持させてもよいし、多孔質体及び酸化物固溶体の両方に担持してもよい。

【0046】触媒貴金属の担持量は、貴金属種によっても異なるが、一般に排ガス浄化用触媒の体積1リットル当たり0.1~20gである。酸化物固溶体は、排ガス浄化用触媒の体積1リットル当りに0.1~1モル（陽イオンのモル数）含有することが望ましい。酸化物固溶体が0.1モル/リットルより少ないと低温時の浄化性能が低下し、1モル/リットルより多くなると多孔質体が相対的に少なくなり吸着能の低下により浄化性能が低下する。

【0047】また本発明の排ガス浄化用触媒は、粉末形状からペレット形状やハニカム形状に成形して用いてもよいし、予め形成されたハニカム担体基材にコートして用いることもできる。

【0048】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

（実施例1~6及び比較例1~3）硝酸セリウム（III）とオキシ硝酸ジルコニウムを、モル比で $Ce/Zr = 3.0/7.0$ 、すなわち $Zr/(Ce + Zr) = 0.7$ となるように混合した水溶液を調製し、次にこの水溶液に、硝酸イットリウムの水溶液を添加した。各実施例及び比較例において、この混合水溶液中のCeイオン、Zrイオン及びYイオンのモル数の総和に対するYイオンのモル比が所定値0~0.17（0~17モル%）となるようにした。

【0049】続いて、この混合水溶液に含まれるCeイオンと等モル数の過酸化水素を含む過酸化水素水と、この混合水溶液を乾燥・焼成することによって得られる酸化物の重量の5%に相当するポリオキシエチレンポリブ

で中和し、沈殿を生成させた。

【0050】得られたスラリーを150℃で10時間乾燥させて水分を除去した後、400℃で5時間加熱して副生成物の硝酸アンモニウムを除去し、酸化物固溶体を調製した。得られた酸化物固溶体の結晶子の径は、8nm以下であった。セリア・ジルコニア固溶体にイットリウムが固溶しても格子定数はほとんど変化しないので、2元系におけるセリアとジルコニアの配合比と格子定数の関係から固溶度を算出する前記式（3）を適用することができる。但し式（3）において、Cは試料中のジルコニア含有率ではなく、試料中からイットリウムを引いた残りの部分におけるジルコニア含有率とする。

【0051】この酸化物固溶体について、X線回折による格子定数と出発原料の配合比から式（3）により算出された酸化ジルコニウムの固溶度は97%以上であった。また、結晶子の平均径をX線回折パターンの（311）ピークからシェラーの式を用いて算出したところ、実施例1~6及び比較例1~3の全ての試料の平均径は6~8nmの範囲にあった。また、BET法により測定された酸化物固溶体の比表面積は75~95m²/gの範囲にあった。

【0052】得られた酸化物固溶体40gと、γ-アルミナ粉末60gとを、1リットルの水とともにボールミルを用いて2時間それぞれ混合した。得られたスラリー全量に1gのPtを含むジニトロジアンミン白金硝酸塩溶液を加え、攪拌後蒸発乾固しそれぞれの触媒粉末を調製した。なお、イットリウムの含有率が3, 5, 7, 9, 12, 15モル%の試料をそれぞれ実施例1~6とし、イットリウムの含有率が0, 2, 17モル%の試料をそれぞれ比較例1~3とした。

【0053】（実施例7~11及び比較例4~16）硝酸セリウム（III）とオキシ硝酸ジルコニウムを、モル比で $0.3 \leq Zr/(Ce + Zr) \leq 0.95$ となるように混合した水溶液を調製し、次にこの水溶液に、硝酸イットリウムの水溶液を添加し、水溶液中のCeイオン、Zrイオン及びYイオンのモル数の総和に対するYイオンのモル比が0.07（7モル%）又はゼロとなるようにした。これ以外は上記した実施例1~6及び比較例1~3と同様にして、酸化物固溶体をそれぞれ調製した。

【0054】この酸化物固溶体について、X線回折による格子定数と出発原料の配合比から式（3）により算出された酸化ジルコニウムの固溶度は97%以上であった。また、結晶子の平均径をX線回折パターンの（311）ピークからシェラーの式を用いて算出したところ、実施例7~11及び比較例4~16の全ての試料の平均径は6~8nmの範囲にあった。また、BET法により測定された酸化物固溶体の比表面積は68~90m²/gの範囲にあった。

【0055】得られた酸化物固溶体40gと、γ-アル

ミナ粉末 60 g とを、1 リットルの水とともにボールミルを用いて 2 時間それぞれ混合した。得られたスラリー全量に 1 g の Pt を含むジニトロジアンミン白金硝酸塩溶液を加え、攪拌後蒸発乾固しそれぞれの触媒粉末を調製した。なお、イットリウム含有率が 7 モル%で $Zr / (Ce + Zr)$ の値が 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 の試料をそれぞれ実施例 7~11 とし、イットリウム含有率が 7 モル%で $Zr / (Ce + Zr)$ の値が 0.3, 0.4, 0.5, 0.95 の試料をそれぞれ比較例 4~7 とし、イットリウムを含まず $Zr / (Ce + Zr)$ の値が 0.3, 0.4, 0.5, 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.95 の試料をそれぞれ比較例 8~16 とした。

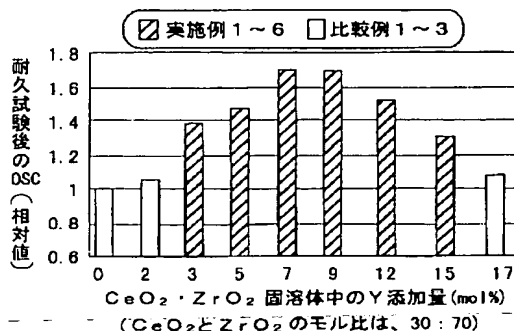
【0056】<耐硫黄被毒性評価>各実施例及び比較例の触媒粉末を、それぞれ 0.5 g ずつ内径 10 mm の石英管に詰め、600℃で 2 時間 SO₂ を含むガスを流通させて耐久試験を行った。ガスの組成は、2% SO₂ ガスを 80 cc/min、酸素を 132 cc/min、窒素を 1120 cc/min、水蒸気を 40 cc/min である。それぞれの触媒粉末について耐久前後の OSC

を以下に示す昇温 CO パルス試験によって測定した。

【0057】昇温 CO パルス試験は、固定床流通反応装置を用い、反応管内に充填した触媒粉末を予め 600℃で十分に酸化処理した後、He ガス中、CO パルス注入下で、室温から 600℃まで昇温する際に生成する CO₂ を測定したものである。CO パルスサイズは 7.72 μmol、昇温速度 10℃/min の条件下で測定を行った。OSC 値は、室温から 300℃までに生成した CO₂ 量とした。すなわち、流通させた CO の総量は 232 μmol である。CO は等量の CO₂ に転化し、その際に供給される酸素は、触媒中のセリアの還元によるものであるから、CO₂ の生成量を求めることによって触媒の OSC を測定することができる。

【0058】耐久試験後の比較例 1 の触媒の OSC 値は、CO₂ 量として 21.3 μmol であり、この値を

【図 1】



基準値すなわち 1 として、実施例 1~6 及び比較例 1~3 の各触媒の耐久後 OSC を図 1 に示した。図 1 より、実施例 1~6 の触媒は比較例 1 の触媒に対して 1.3~1.7 倍の OSC を示し、高い OSC が維持されていることが明らかである。

【0059】また耐久試験後の比較例 10 の触媒の OSC 値は、CO₂ 量として 8.7 μmol であり、この値を基準値すなわち 1 として、実施例 7~11 及び比較例 4~16 の各触媒の耐久後の OSC を図 2 に示した。図 2 より、実施例 7~11 の触媒は比較例 10 の触媒に対して 2.5~4.0 倍の OSC を示し、高い OSC が維持されていることが明らかである。

【0060】

【発明の効果】すなわち本発明のリーン排ガス浄化用触媒によれば、耐久時の OSC の低下が抑制されているので、始動時やアイドリング時など低温域の排ガス中の SOF の高い浄化能が長期間維持される。また本発明のリーン排ガス浄化用触媒は耐硫黄被毒性が高いことから、リーン排ガスに限らず硫黄を含むストイキ排ガスに対しても有効に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

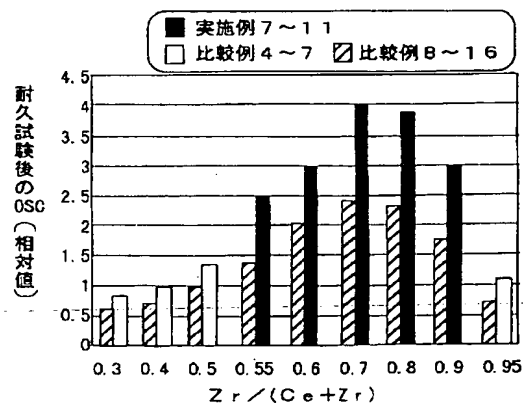
【図 1】 $Zr / (Ce + Zr) = 0.7$ のセリア・ジルコニア固溶体に Y を 17 モル%まで添加した場合の各触媒の、Y 添加量に対する硫黄被毒耐久試験後の OSC (Y を添加しないセリア・ジルコニア固溶体の硫黄被毒耐久試験後の OSC を 1 とした) を示すグラフである。

【図 2】 $Zr / (Ce + Zr)$ 比に対する耐久後の OSC ($Zr / (Ce + Zr) = 0.5$ のセリア・ジルコニア固溶体の硫黄被毒耐久試験後の OSC を 1 とした) の関係を示すグラフである。

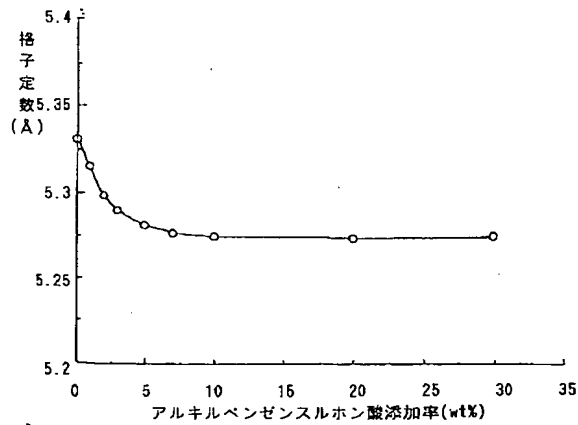
【図 3】 アルキルベンゼンスルホン酸の添加率と形成された酸化物固溶体の結晶の格子定数との関係を示すグラフである。

【図 4】 セリア・ジルコニア固溶体中のジルコニア濃度と格子定数との関係を示すグラフである。

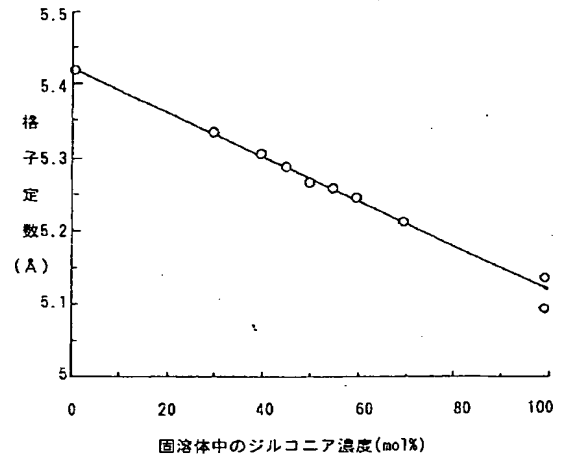
【図 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 神取 利男
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 3G091 AA18 AB02 BA03 BA11 BA39
FA02 FA04 FA12 FA13 FB02
FB10 FB11 FC01 FC07 GA01
GA06 GA20 GB01W GB01X
GB04W GB05W GB06W GB07W
GB09X GB10W GB10X GB16X
GB17X
4D048 AA21 BA03X BA08X BA18X
BA18Y BA19X BA30X BA42X
BB15 BC05
4G069 AA03 BB06A BB06B BC40A
BC40B BC42A BC42B BC43A
BC43B BC44A BC44B BC51A
BC51B CA03 EC01X EC01Y
ED07